

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003903

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-170424  
Filing date: 08 June 2004 (08.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/003903

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    6 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 1 7 0 4 2 4  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

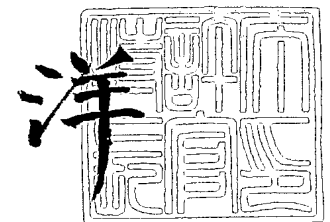
J P 2 0 0 4 - 1 7 0 4 2 4

出      願      人                      東京応化工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    4 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 4 2 3 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PTOA-16287  
【提出日】 平成16年 6月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/039  
H01L 21/027  
C07C 69/54

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 石塚 啓太

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 遠藤 浩太郎

【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100089118  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 63016  
【出願日】 平成16年 3月 5日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 036711  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0217847

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、(B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる液浸露光用ポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分 (A) が、少なくとも、アクリル酸エステル構成単位 (a 1) と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位 (a 2) とを含み、

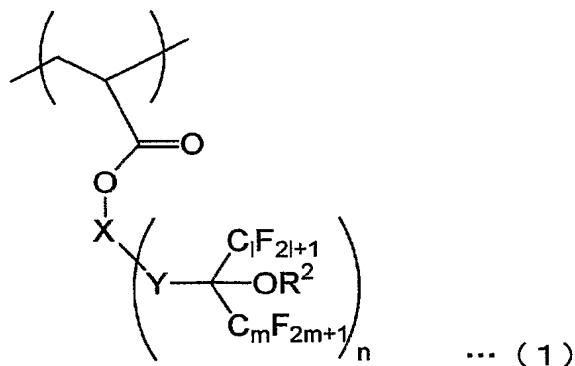
前記構成単位 (a 1) が、前記構成単位 (a 1) のアクリル酸エステルに結合した環式基と、該環式基に結合しているフッ素化有機基とからなり、

有機基の水素原子の少なくとも一部がフッ素により置換されてなる前記フッ素化有機基が置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 2】

前記構成単位 (a 1) が下記一般式 (1)

## 【化 1】

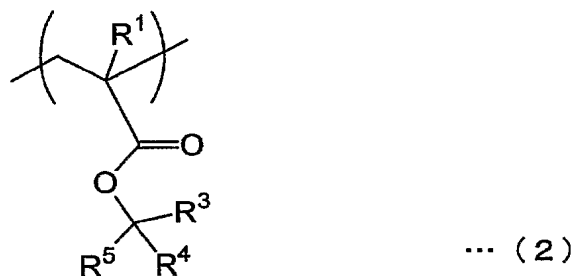


(式中、Xは2価または3価の環式基を、Yは2価の炭素数1～6のアルキレン基またはアルキルオキシ基を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基を示す。lおよびmはそれぞれ独立して1から5の整数を、nは1または2の整数を示す。)で表されることを特徴とする請求項1に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 3】

前記構成単位 (a 2) が下記一般式 (2)

## 【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～

10のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらの基のうち、少なくともいずれか2つのアルキル基が結合して環式基を構成してもよい。)で表されることを特徴とする請求項1または2に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項4】

前記樹脂成分(A)が、さらに、前記構成単位(a1)および(a2)のいずれとも異なる1つまたは複数の構成単位(a3)を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

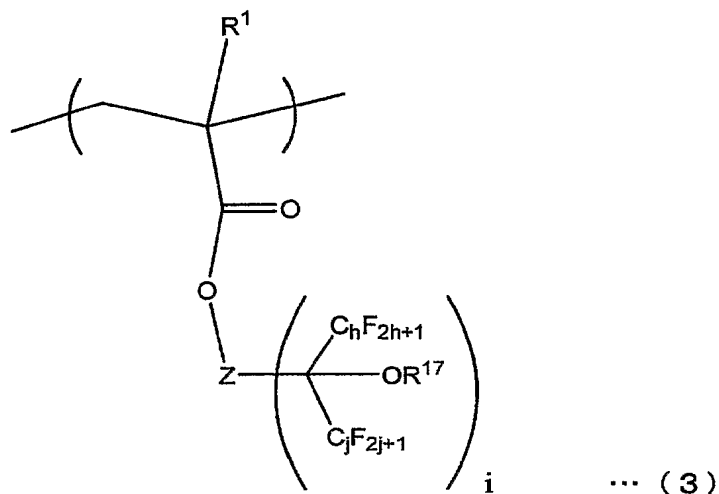
【請求項5】

前記(a3)単位が、ラクトン含有単環又は多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)である請求項4に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項6】

前記(a3)単位が、下記一般式(3)

【化3】



(式(3)中、Zは2価または3価の環式基を示す。R¹は水素原子又はメチル基を表す。R¹⁷は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基を示す。hおよびjはそれぞれ1から5の整数を、iは1または2の整数を示す)で表される構成単位(a7)である、請求項4に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項7】

前記構成単位(a1)における環式基が脂肪族環式基である請求項1から6のいずれか1項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

前記脂肪族環式基が多環式脂肪族炭化水素基である請求項7に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項9】

前記多環式脂肪族炭化水素基がノルボニル基である請求項8に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項10】

前記構成単位(a2)における酸解離性溶解抑制基が多環式脂肪族炭化水素基である請求項1から9のいずれか1項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項11】

前記多環式脂肪族炭化水素基がアダマンチル基である請求項10に記載の液浸露光用ポ

ジ型レジスト組成物。

【請求項 1 2】

液浸露光における液浸用の媒体が水であることを特徴とする請求項 1 から 1 1 のいずれか 1 項に記載の液浸露光用ポジ型レジスト組成物。

【請求項 1 3】

液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、  
基板上に少なくとも、請求項 1 から 1 2 のいずれか 1 項に記載のポジ型レジスト組成物を用いてフォトリソ膜を形成し、  
前記レジスト膜が積層された前記基板上に浸漬液を配置し、  
前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、必要に応じて加熱処理を行い、  
現像することを含むレジストパターン形成方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法に関し、特に、水のような浸漬液に対する遮断性に優れる液浸耐性を有する液浸露光用ポジ型レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィ法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィ工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

現在では、リソグラフィ法により、例えば、ArFエキシマレーザーを用いた最先端の領域では、線幅が90nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

このような90nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1となる。露光装置においては、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV(極端紫外光)、電子線、X線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数(NA)大口径化等が一般的である。

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてても焦点深度幅が低下するという問題がある。

## 【0003】

そのような中、イマージョン(液浸)リソグラフィという方法が報告されている(例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照)。この方法は、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスであったレンズとウェーハ上のレジスト層との間の部分を空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する液体、例えば、純水またはフッ素系不活性液体等の液体で満たすものである。このような液体で満たすことにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もないと言われている。

このようなイマージョン(液浸)リソグラフィを用いれば、現在ある装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

## 【0004】

【非特許文献1】ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー(Journal of Vacuum Science & Technology B)(米国)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。

【非特許文献2】ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー(Journal of Vacuum Science & Technology B)(米国)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁。

【非特許文献3】プロシーディングスオブエスピーアイ(Proceedings of SPIE)(米国)2002年、第4691巻、459-465頁。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上述のように、イマージョン(液浸)リソグラフィにおいては、ウェーハ上のレジスト層上に空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する液体、例えば、純水またはフッ素系不活性液体等の液体を配置した状態で露光が行われるため、レジスト組成物膜が直接的に、これらの浸漬液に晒されることになる。このため、イマージョン(液浸)リソグラフィにおいては、浸漬液に晒されてもレジストパターン形成に悪影響を及ぼさない液浸露光耐

性を有する液浸露光用レジスト組成物の開発が課題となっている。そのため、該リソグラフィに適用すべきレジスト組成物には、浸漬液とレジスト膜との遮断性が高いもの、すなわち浸漬液に対して接触角が高いものでなければならない。なぜなら、上述のように露光時にレジスト層が浸漬液に接触することになるため、レジスト層の変質が起こったり、また、レジストから浸漬液へ悪影響を及ぼす成分が滲出することにより浸漬液の屈折率を変化させイマージョンリソグラフィの本来の長所が損なわれるなどの問題点がある。一般的に、接触角を高める手段として、フッ素原子を有する樹脂を用いることが考えられるが、実際、ある種のフッ素原子を有する樹脂を用いて、後述する模擬的浸漬露光処理をしたところ、浸漬液の影響を受け、感度劣化や得られるレジストパターンがT-トップ形状となる等のレジストパターンの表面の荒れ（プロファイル形状劣化）するという問題があった。

#### 【0006】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法、特に、水に対する遮断性に優れる液浸耐性を有し、かつ、レジストパターンプロファイル形状に優れる液浸露光用ポジ型レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために液浸露光用ポジ型レジスト組成物に含有されるレジスト樹脂について鋭意研究を進めたところ、特定の構成単位を有するレジスト樹脂がイマージョン（液浸）リソグラフィにおいて、水に対する遮断性に優れる液浸耐性を有し、且つ、感度劣化が少なく、レジストパターンプロファイル形状に優れることを見出し本発明を完成させるに至った。

#### 【0008】

すなわち、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、

(A) 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、(B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる液浸露光用ポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、少なくとも、アクリル酸エステル構成単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位(a2)とを含み、

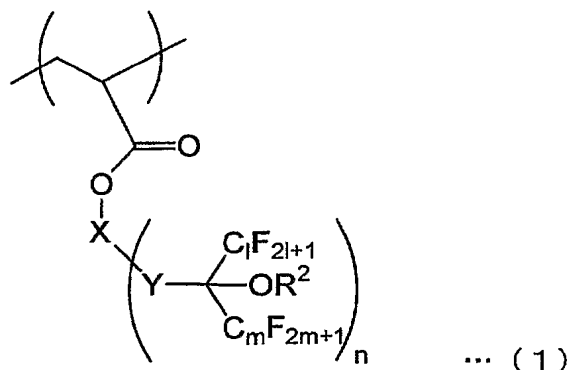
前記構成単位(a1)が、前記構成単位(a1)のアクリル酸エステルに結合した環式基と、該環式基に結合しているフッ素化有機基とからなり、

有機基の水素原子の少なくとも一部がフッ素により置換されてなる前記フッ素化有機基が置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする。

#### 【0009】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物の前記構成単位(a1)は、下記一般式(1)

#### 【化1】





(式中、Xは2価または3価の環式基を、Yは2価の炭素数1～6のアルキレン基またはアルキルオキシ基を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基を示す。lおよびmはそれぞれ1から5の整数を、nは1または2の整数を示す。)で表されることを特徴とする。

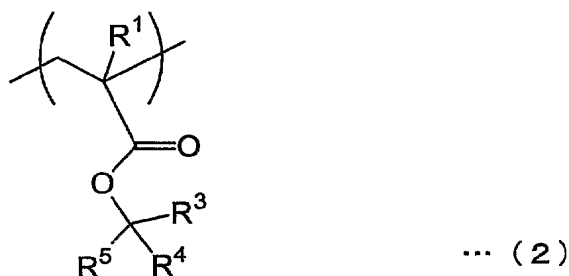
【0010】

前記環式基としては、脂肪族環式基が好ましい。脂肪族環式基としては、単環式脂肪族炭化水素基又は多環式脂肪族炭化水素基が好ましい。単環式炭化水素基としてはシクロヘキサンから2～3個の水素原子を除いた基であることが好ましい。多環式脂肪族炭化水素基としては、ノルボルナンから2～3個の水素原子を除いた基が好ましい。

【0011】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物の前記構成単位(a2)は、下記一般式(2)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>3</sup>～R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらの基のうち、少なくともいずれか2つのアルキル基が同一の環式基を構成してもよい。)で表されることを特徴とする。

前記酸解離性溶解抑制基としては、多環式脂肪族炭化水素基が好ましく、多環式脂肪族炭化水素基の中でも、アダマンチル基がさらに好ましい。

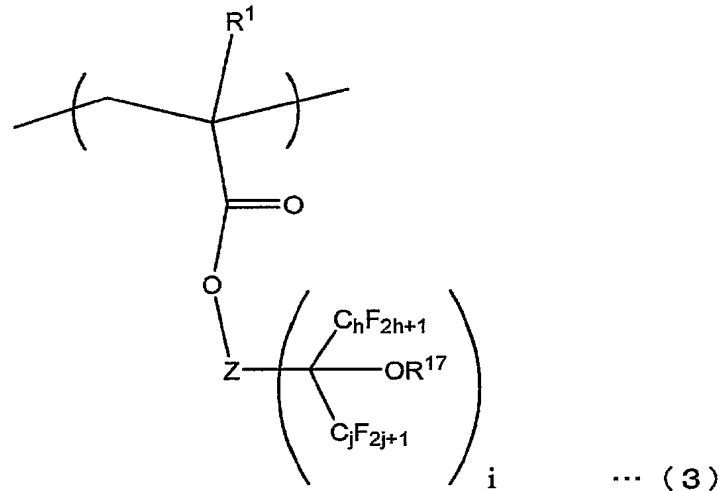
【0012】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物の前記樹脂成分(A)は、さらに、前記構成単位(a1)および(a2)のいずれとも異なる1つまたは複数の構成単位(a3)を含むことができる。

前記構成単位(a3)としては、ラクトン単位を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位が好ましく、ラクトン含有単環又は多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)がさらに好ましい。

また、前記構成単位(a3)としては、下記一般式(3)

## 【化 3】



(式 (3) 中、Z は 2 価または 3 価の環式基を示す。R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を表す。R<sup>17</sup> は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数 1 ~ 15 のアルキルオキシメチル基を示す。h および j はそれぞれ 1 から 5 の整数を、i は 1 または 2 の整数を示す) で表される構成単位 (a 7) が好ましい。

## 【0013】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、液浸露光における液浸用の媒体が水であることを特徴とする。

## 【0014】

本発明のレジストパターン形成方法は、  
液浸露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であって、  
基板上に少なくとも、上述のポジ型レジスト組成物を用いてフォトリソ膜を形成し

、  
前記レジスト膜が積層された前記基板上に浸漬液を配置し、  
前記浸漬液を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、必要に応じて加熱処理を行い、  
現像することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、液浸耐性に優れるため、このレジスト組成物を用いると、液浸露光により高解像性のレジストパターンを得ることができ、特に、水に対する遮断性に優れるため、水を浸漬液として用いた液浸露光において高解像性のレジストパターンを得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、(A) 酸的作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、(B) 露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる液浸露光用ポジ型レジスト組成物である。この液浸露光用ポジ型レジスト組成物の樹脂成分 (A) は、少なくとも、アクリル酸エステル構成単位 (a 1) と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位 (a 2) とを含む。この構成単位 (a 1) は、構成単位 (a 1) のアクリル酸エステルに結合した環式基と、該環式基に結合しているフッ素化有機基とから構成されている。このフッ素化有機基は、有機基の水素原子の少なくとも

一部がフッ素により置換されて形成され、かつ、置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする。

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物においては、前記樹脂成分 (A) が、以上のように、少なくとも特定の構成単位 (a 1) および (a 2) により構成されることにより、浸漬液に対しての接触角が高くなり、液浸耐性に優れ、特に、水に対する遮断性に優れるため、水を浸漬液として用いた液浸露光において高解像性のレジストパターンを得ることができる。

この水に対する遮断性は水はじき性の向上 (接触角が高い) によるものと考えられ、レジスト膜から浸漬液への酸発生剤や含窒素有機化合物や界面活性剤等のレジスト膜中の様々な成分の浸出を防ぎ、高解像性のレジストパターンを得ることができるものと考えられる。

F<sub>2</sub>露光用のフォトレジスト組成物においては、(メタ)アクリル酸エステル構成単位を有するフォトレジスト膜は透明性が低下するが、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物は、ArF露光用として好適であり、上述のように高解像性のレジストパターンを得ることができる。

#### 【0017】

浸漬露光 (液浸露光と同意) によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 浸漬露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬溶媒 (浸漬液と同意) に対するレジスト膜からの影響、(iii) 浸漬溶媒によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬溶媒に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬溶媒から影響も受けず、浸漬溶媒に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬溶媒に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、浸漬溶媒の屈折率を変化させることである。浸漬溶媒の屈折率が変われば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を浸漬溶媒に浸漬した場合、ある成分が溶け出して、浸漬溶媒の組成が変化していること、もしくは屈折率が変わっていることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

これと逆に、浸漬溶媒中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬溶媒の変質による解像性への影響なのか、レジスト膜の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

(iii) の浸漬溶媒によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に浸漬溶媒を、例えば、シャワーのようにレジスト膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に浸漬溶媒を直に振りかけることになり、浸漬条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬溶媒の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬溶媒による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の浸漬溶媒によるパターン形状の悪化や感度劣化などの変質程度を確認することによって、把握できる。従

って、(iii) の点についてのみ検証行なえば (ii) の点に係る検証も含まれる。

このような分析に基づき、浸漬露光プロセスに好適な新たなレジスト組成物から形成されるレジスト膜の浸漬露光適性を、「選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に浸漬溶媒を、例えば、シャワーのようにレジスト膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターン of の解像性を検査する」という評価試験 (以下、「評価試験1」という) により、確認した。

さらに、一段と評価試験1を進展させた他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を実際浸漬状態に置き、露光させる構成の (2 光束干渉露光法)」という評価試験 (以下、「評価試験2」という) も行なって確認した。尚、評価試験2はジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー (Journal of Vacuum Science & Technology B) (米国)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁、B等に掲載されており、実験室レベルで簡易にラインアンドスペース (以下「L & S」ともいう。) パターンが得られる方法として公知である。

#### 【0018】

前記、「評価試験1」とは、波長193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により130nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX1とし、他方、同193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模倣的浸漬リソグラフィー工程により同130nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX2としたとき、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が4以下であることが必要であり、好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下が好ましく、最も好ましいのは0~1.5の範囲である。前記X1とX2に大きな変化がなければ、浸漬溶媒への溶出が少なく、かつ、レジストパターンプロファイルが良好となる為好ましい。

#### 【0019】

ここで、波長193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程とは、波長193nmのArFエキシマレーザーを光源とし、これまで慣用的に行なわれている、露光装置のレンズとウェーハ上のレジスト層間を空気や窒素等の不活性ガスの状態で露光する通常露光により、シリコンウェーハなどの基板上に、通常のリソグラフィー工程、すなわち、レジスト塗布、プレバーク、選択的露光、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施工工程を意味する。場合によっては、上記アルカリ現像後ポストバーク工程を含んでもよいし、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けてもよい。

#### 【0020】

そして、そのような通常露光のリソグラフィー工程により130nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターン (以下、「130nm L & S」という。) を形成したときの感度X1とは、130nm L & Sが形成される露光量であり、当業者において頻繁に利用されるものであり、自明である。

#### 【0021】

念のため、この感度について、一応、説明すると、横軸に露光量を取り、縦軸にその露光量により形成されるレジストライン幅を取り、得られたプロットから最小二乗法によって対数近似曲線を得る。

その式は、 $Y = a \log_e (X1) + b$ で与えられ、ここで、X1は露光量を、Yはレジストライン幅を、そしてaとbは定数を示す。さらに、この式を展開し、X1を表す式へ変えると、 $X1 = \exp[(Y - b) / a]$ となる。この式に $Y = 130 \text{ (nm)}$ を導入すれば、計算上の理想的感度X1が算出される。

#### 【0022】

また、その際の条件、すなわちレジスト塗布の回転数、プレバーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件もこれまで慣用的に行なわれている条件でよく、130

nmL & S が形成できる範囲で自明である。具体的には、基板として直径 8 インチのシリコンウェーハを用い、回転数は 1000 ~ 4000 rpm 程度、より具体的には約 2000 rpm 程度であり、プレベークは、温度 70 ~ 140 °C の範囲、より具体的には 90 ~ 110 °C、及び時間 90 秒であり、これによって、レジスト膜厚 80 ~ 250 nm、より具体的には 150 ~ 250 nm で、直径 6 インチのレジスト塗布膜を基板と同心円状を形成する。

露光条件は、波長 193 nm の ArF エキシマレーザー露光装置ニコン社製又はキャノン社製 (NA = 0.60) 等、具体的には露光装置 NSR-S302 (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) 等を用いて、マスクを介して露光すればよい。選択的露光におけるマスクとしては、通常のバイナリマスクを用いる。このようなマスクとしては、位相シフトマスクを用いてもよい。

露光後加熱は、温度は 70 ~ 140 °C の範囲、より具体的には 90 ~ 100 °C、及び時間 90 秒であり、アルカリ現像条件は、2.38 重量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 現像液に浸漬して、23 °C にて、15 ~ 90 秒間、より具体的には 60 秒間現像し、その後、水リンスを行う。

#### 【0023】

また、模擬的浸漬リソグラフィ工程とは、上記説明した同 193 nm の ArF エキシマレーザーを光源に用いた通常露光のリソグラフィ工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた工程を意味する。

#### 【0024】

具体的には、レジスト塗布、プレベーク、選択的露光、浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施す工程である。場合によっては、上記アルカリ現像後ポストベーク工程を含んでもよい。

接触とは基板上に設けた選択的露光後のレジスト膜を浸漬露光の溶媒に浸漬させても、ノズルから滴下しても、またシャワーの様に吹きかけてもかまわない。このときの温度は 23 °C とし、基板の回転数を 300 ~ 3000 rpm、好ましくは 500 ~ 2500 rpm とするのが好ましい。

上記接触の条件は次のようである。リンス用ノズルで純水を基板中心に滴下し、その間露光後レジスト膜付ウェーハを回転させる。その際の基板の回転数は 500 rpm、溶媒は純水、溶媒滴下量は 1.0 L/分、溶媒滴下時間は 2 分、溶媒とレジストとの接触温度は 23 °C である。

そして、そのような模擬的浸漬リソグラフィ工程により、130 nm L & S のレジストパターンを形成したときの感度 X2 とは、上記 X1 と同様に 130 nm L & S が形成される露光量であり、当業者においては通常利用されるものである。

また、その際の条件 (レジスト塗布の回転数、プレベーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像等の条件) も上記 X1 と同様である。すなわち、X2 を求める条件は、浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程以外は、X1 を求める条件と同様とする。

#### 【0025】

ここで、「(メタ) アクリル酸」とは、メタクリル酸、アクリル酸の一方または両方のことをいい、「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位のことをいう。また、露光には描画も含まれる。

#### 【0026】

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分 (A) はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により酸発生剤成分 (B) から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、該樹脂成分がアルカリ可溶性となる。そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

## 【0027】

## 〔樹脂成分 (A) 〕

本発明のポジ型レジスト組成物において、前記 (A) 成分は、特定のアクリル酸エステル構成単位 (a1) と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位 (a2) とを有する限り、特に限定されない。

本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物における前記 (A) 成分は、アクリル酸エステル構成単位 (a1) と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位 (a2) とを含む2元系の樹脂として用いることができる。

ArFエキシマレーザで露光する用途に適した特性とし、解像性等の特性を向上させる点においては、(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を80モル%以上、好ましくは90モル%以上(100モル%が最も好ましい)含むことが好ましい。

また、前記樹脂成分 (A) は、さらに、前記構成単位 (a1) および (a2) のいずれとも異なる1つまたは複数の構成単位 (a3) を含む3元系もしくは4元系以上の系からなる樹脂としても用いることができる。

このようにまた、3元系もしくは4元系以上の系からなる樹脂としても用いることにより、前記 (A) 成分は、解像性、耐ドライエッチング性、微細なパターンの形状性能を向上させることができる。

## 【0028】

前記3元系もしくは4元系以上の系からなる樹脂における前記構成単位 (a1) および (a2) 以外の構成単位 (a3) としては、ラクトン単位を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、(a4) または (a4) 単位という。)、アルコール性水酸基含有多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(以下、(a5) または (a5) 単位という。)、前記 (a1) 単位、前記 (a2) 単位の酸解離性溶解抑制基、前記 (a4) 単位のラクトン単位、および前記 (a5) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位(以下、(a6) または (a6) 単位という)を挙げることができる。

ここで、「ラクトン単位」とは、単環式または多環式のラクトンから1個の水素原子を除いた基のことをいう。

## 【0029】

前記 (a3) 成分である (a4)、(a5) 及び/または (a6) は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。

好ましくは、(A) 成分が、(a1)、(a2)、および (a3) 単位を含有していることにより、イメージジョン(液浸)リソグラフィ工程において使用される溶媒(浸漬液)に対する耐溶解性が大きくなり、解像性およびレジストパターン形状が良好となる。さらに、これら3種の構成単位が(A)成分の40モル%以上、より好ましくは60モル%以上を占めていることが好ましい。

なお、(a1)～(a6)単位の内、それぞれについて、異なる単位を複数種併用してもよい。

## 【0030】

## 〔(a1) 単位〕

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記 (A) 成分におけるアクリル酸エステル構成単位 (a1) は、(a1) 単位のアクリル酸エステルに結合した環式基と、該環式基に結合しているフッ素化有機基とから構成されている。このフッ素化有機基は、有機基の水素原子の少なくとも一部がフッ素により置換されて形成され、かつ、置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする。

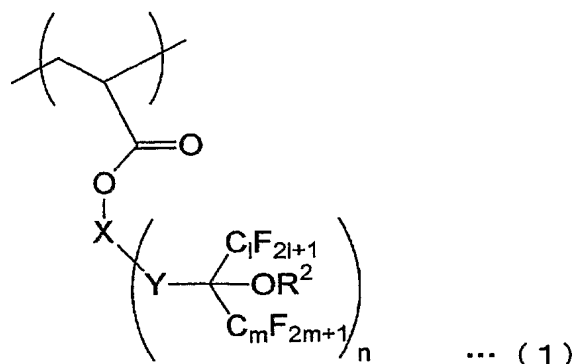
## 【0031】

前記 (a1) 単位としては、下記一般式(1)で表される構成単位が好ましい。式(1)中、Xは2価または3価の環式基を、Yは2価の炭素数1～6のアルキレン基またはアルキルオキシ基を示す。R<sup>2</sup>は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基を示す。lおよびmはそれぞれ1から5の整数を、nは1または2

の整数を示す。

【0032】

【化4】



【0033】

前記(a1)単位において、前記環式基は前記(a1)単位のアクリル酸エステルの酸素原子と結合し、該環式基の環に1つまたは2つの前記フッ素化有機基を有する2価または3価の有機基である。

上記一般式(1)中、Xで表される2価または3価の環式基としては、環式基であれば特に限定されず、例えば脂肪族や芳香族の環式基を挙げることができる。この中でも、KrF露光用のフォトレジスト組成物では芳香族環式基を使用することができる。また、特にArF露光用のフォトレジスト組成物では、フォトレジスト膜の透明性が向上する点から、脂肪族環式基を用いることが好ましい。なお、上記一般式(1)において、アクリル酸エステル主鎖の水素原子は省略している。

【0034】

前記芳香族環式基としては、特に限定なく、様々な単環式または多環式の2価または3価の芳香族環式基を用いることができる。このような芳香族環式基として用いることのできる脂肪族環式炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等を挙げることができる。

【0035】

前記脂肪族環式基としては、特に限定なく、様々な単環式または多環式の2価または3価の脂肪族環式基を用いることができる。このような脂肪族環式基として用いることのできる脂肪族環式炭化水素としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロペンタンなどの単環式の脂肪族環式炭化水素、および多環式の脂肪族環式炭化水素を挙げることができる。これらの炭化水素から2つ又は3つの水素原子を除き、脂肪族環式基として用いる。

この中でも、多環式脂肪族炭化水素がより好ましく、例えば、アダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどを挙げることができる。この様な多環式炭化水素は、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンタン、ノルボルナン、ノルボルネン、メチルノルボルナン、エチルノルボルナン、メチルノルボルネン、エチルノルボルネン、テトラシクロドデカンが工業上好ましく、ノルボルナンがさらに好ましい。

【0036】

前記(a1)単位において、前記フッ素化有機基は、有機基の水素原子の少なくとも一

部がフッ素により置換されて形成され、かつ、置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする。また、1つまたは2つのこのフッ素化有機基が前記環式基に結合している。有機基に置換又は非置換のフッ素化アルコールが導入されることにより、フォトレジスト組成物の透明性が向上する。

#### 【0037】

前記フッ素化有機基は、上記一般式(1)に示すように、置換又は非置換のアルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する側鎖の炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とするアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。この場合、側鎖の炭素原子数は1から5である。

#### 【0038】

上記一般式(1)中、Yで表される前記フッ素化有機基中の基は、2価の炭素数1~6のアルキレン基またはアルキルオキシ基を示す。

このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等を挙げることができ、メチレン基が好ましい。

このようなアルキルオキシ基としては、例えば、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基等を挙げることができ、メチルオキシ基が好ましい。

#### 【0039】

前記(a1)単位において、前記フッ素化有機基の有するアルコール性水酸基は、非置換のアルコールであっても保護基により置換されたアルコールであってもよい。この保護基は、酸の作用により前記樹脂成分(A)のアルカリ可溶性を増大させる酸解離性溶解抑制基としての働きをする。

前記(a1)単位がこの酸解離性溶解抑制基を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑制作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、形成されるレジストパターンの膜べりが防止され、解像性に優れた微細パターンを得ることができる。

#### 【0040】

上記一般式(1)中、 $R^2$ が水素原子でないときの保護基としては、鎖状、分岐状または環状の炭素数1~15のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体のアルコール性水酸基に対して、10~40%、好ましくは15~30%の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

#### 【0041】

##### [(a2)単位]

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記(A)成分における(メタ)アクリル酸エステル構成単位(a2)は、(a2)単位の(メタ)アクリル酸エステルに結合した酸解離性溶解抑制基を有する。

前述のように、本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物において、前記樹脂成分(A)はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により酸発生剤成分(B)から酸が発生すると、かかる酸がこの酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、該樹脂成分がアルカリ可溶性となる。そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

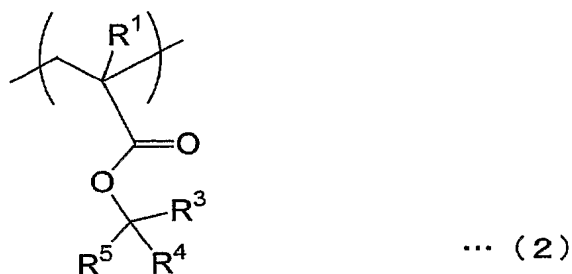
#### 【0042】

前記(a2)単位は、下記一般式(2)で表される構成単位が好ましい。式(2)中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を示す。 $R^3 \sim R^5$ はそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。また、これらの基のうち、少なくともいずれか2つのアルキル基が同一の環式基を構成してもよい。

#### 【0043】



## 【化5】



## 【0044】

前記 (a 2) 単位における酸解離性溶解抑制基は、露光前は (A) 成分全体をアルカリ不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記 (B) 成分から発生した酸の作用により解離し、この (A) 成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、(メタ) アクリル酸のカルボキシ基と、環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、又は鎖状アルコシアルキル基などが広く知られている。

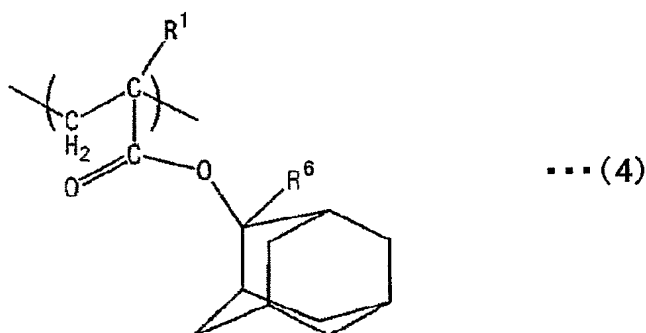
## 【0045】

前記酸解離性溶解抑制基としては、環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基や環状アセタール基を形成するものが好ましく、第3級アルキルエステルを形成する多環式脂肪族炭化水素基がより好ましい。この多環式脂肪族炭化水素基としては、第3級アルキルエステルを形成するものであれば特に制限されないが、フッ素原子又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいシクロアルカン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、シクロヘキサン等のシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。このような多環式基は、Ar Fレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましく、アダマンチル基がさらに好ましい。

前記 (a 2) 単位として好適なモノマー単位を下記化学式 (4) ~ (12) に示す。

## 【0046】

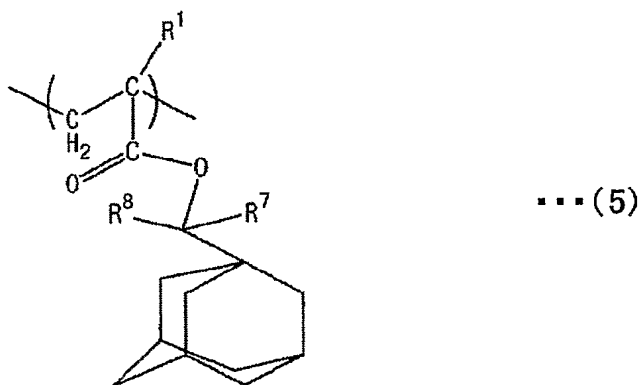
## 【化6】



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^6$ は低級アルキル基を示す。)

## 【0047】

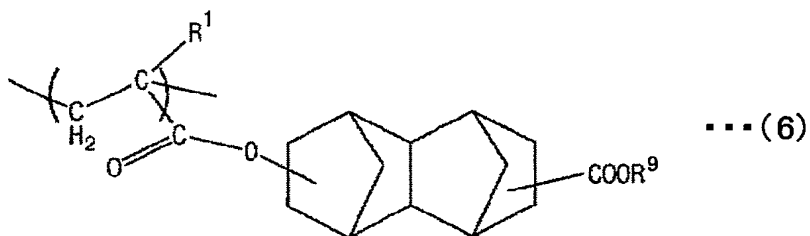
【化 7】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立して低級アルキル基を示す。)

【0048】

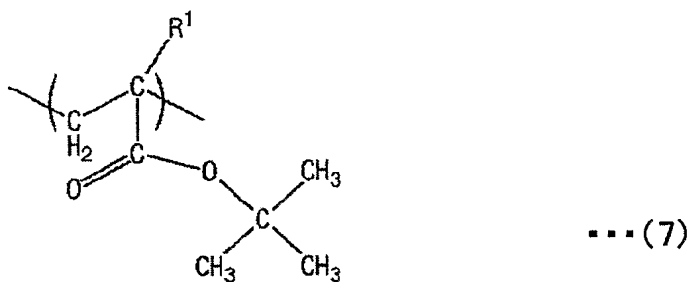
【化 8】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>9</sup>は第3級アルキル基を示す。)

【0049】

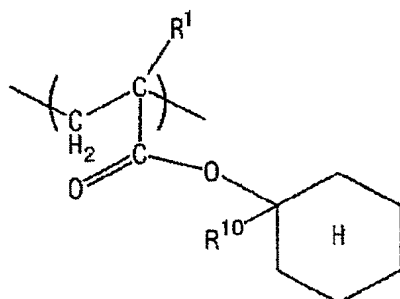
【化 9】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示す。)

【0050】

【化10】

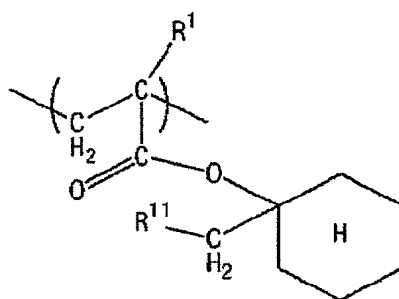


... (8)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>10</sup>はメチル基を示す。)

【0051】

【化11】

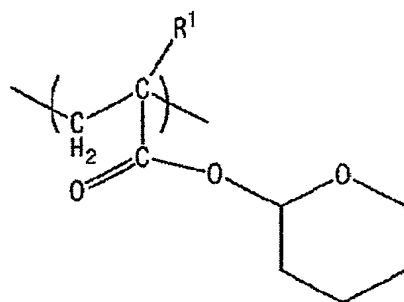


... (9)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>11</sup>は低級アルキル基を示す。)

【0052】

【化12】

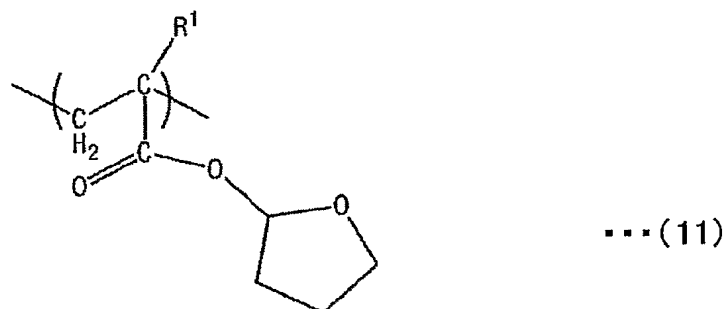


... (10)

(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示す。)

【0053】

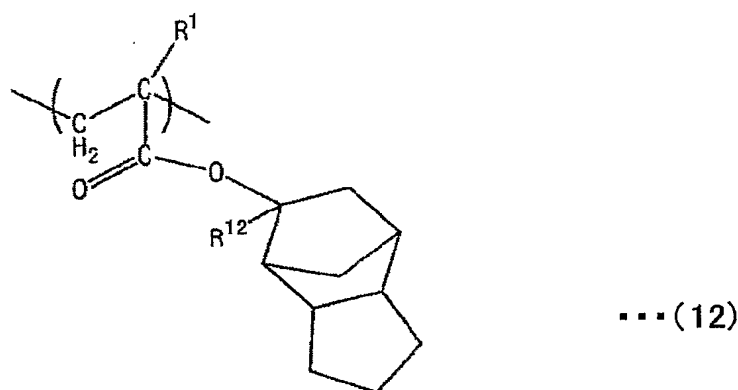
## 【化13】



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を示す。)

【0054】

【化14】



(式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^{12}$ は低級アルキル基を示す。)

【0055】

上記 $R^6 \sim R^8$ および $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的にはメチル基又はエチル基が好ましい。

また、 $R^9$ は、*tert*-ブチル基や*tert*-アミル基のような第3級アルキル基であり、*tert*-ブチル基である場合が工業的に好ましい。

前記(a2)単位として、上記に挙げた中でも、特に一般式(4)、(5)、(6)で表される構成単位は、イメージン(液浸)リソグラフィ工程において使用される溶媒(浸漬液)に対する耐溶解性に優れ、高解像性に優れるパターンが形成できるため、より好ましく、一般式(4)で表される構成単位が最も好ましい。

【0056】

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記(A)成分における(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位である前記(a1)～(a6)単位およびにおいて、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位がともに存在することが、エッチング時の表面荒れや、ラインエッジラフネスが少なく、解像性に優れ、焦点深度幅が広いポジ型レジスト組成物を得る点で好ましい。

この場合におけるエッチング時の表面荒れは、上述の溶媒の影響によるレジストパターンの表面荒れ（プロファイル形状の劣化）や、従来の耐ドライエッチング性とは異なり、現像してレジストパターンを形成した後、エッチングしたレジストパターンのコンタクトホールパターンでは、ホールパターン周囲のひずみとなって表れ、ラインアンドスペースパターンではラインエッジラフネスとして表れるものである。

このラインエッジラフネスは、現像後にレジストパターンに発生するものである。ラインエッジラフネスは、例えばホールレジストパターンではホール周囲に歪みとなって表れるし、ラインアンドスペースパターンでは側面の不均一な凹凸となって表れる。

#### 【0057】

また、上述のように、最近の最先端の分野では、90nm付近、65nm付近、45nm付近、あるいはこれら以下の解像度が要求されつつあり、イメージングリソグラフィでは、その様な解像度の向上が期待されている。さらには、焦点深度幅特性を広くすることも望まれている。

前記(A)成分において、上述の様にメタクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導されるエステルから誘導される構成単位とが共に存在することにより、これらの特性を向上させることができる。

また、この2つの構成単位をとともに含むことにより、ディフェクトの低減効果も得られる。ここで、ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置（商品名「KLA」）により、現像後のレジストパターンの真上から観察した際に検知されるスラムやレジストパターンの不具合全般のことである。

#### 【0058】

この場合、前記(A)成分中にメタクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位が含まれていればその形態は特に限定されない。例えば(A)成分が、共重合体(A1)とメタクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位とを含む共重合体とを含むものであってもよいし、混合樹脂(A2)と少なくともメタクリル酸エステルから誘導される構成単位を含む重合体と、少なくともアクリル酸エステルから誘導される構成単位を含む重合体との混合樹脂とを含むものであってもよい。

なお、この混合樹脂(A2)を構成するこれらの重合体の一方あるいは両方が、前記共重合体(A1)に相当するものであってもよい。

また、前記(A)成分には、他の樹脂成分を配合することもできるが、前記共重合体(A1)と前記混合樹脂(A2)のいずれか一方、あるいは両方からなるものが好ましい。

また、共重合体(A1)と、混合樹脂(A2)においては、それぞれ種類の異なるものを2種以上組み合わせて用いることもできる。

#### 【0059】

前記(A)成分中のメタクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位のマール数の合計に対して、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位を10～85マール%、好ましくは20～80マール%、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を15～90マール%、好ましくは20～80マール%となる様に用いると好ましい。

#### 【0060】

前記メタクリル酸エステルから誘導される構成単位が多すぎると表面荒れの改善効果が小さくなり、アクリル酸エステルから誘導される構成単位が多すぎると解像性の低下を招くおそれがある。

#### 【0061】

##### [(a4)単位]

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記(A)成分における(a3)単位が、ラクトン含有単環又は多環式基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位(a4)である場合、ラクトン単位を有するため、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現

像液との親水性を高めるために有効であるし、イメージンリソグラフィー工程において使用される溶媒（浸漬液）に対する耐溶解性にも優れる。

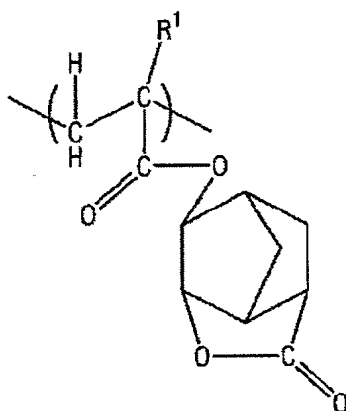
【0062】

本発明における（a4）単位は、ラクトン単位を有し、（A）成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。例えば、単環式のラクトン単位としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクトン含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。このときラクトン単位において、 $-O-C(O)-$ 構造を含む環をひとつ目の環として数える。したがって、ここでは環構造が $-O-C(O)-$ 構造を含む環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

（a4）単位として好適なモノマー単位を下記一般式（13）～（15）に示す。

【0063】

【化15】

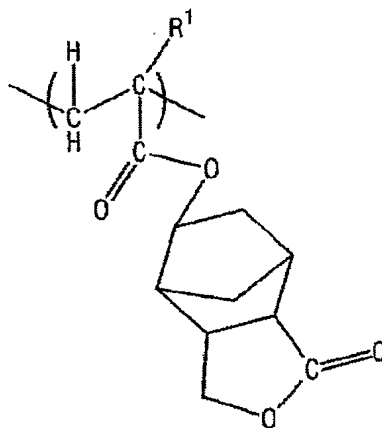


... (13)

（式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基を示す。）

【0064】

【化16】

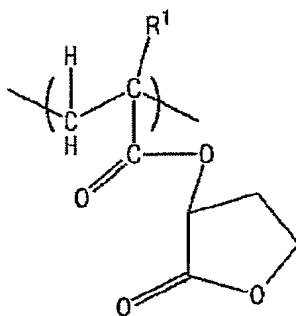


... (14)

（式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基を示す。）

【0065】

## 【化17】



... (15)

(式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基を示す。)

## 【0066】

これらの中でも、上記一般式 (15) に示したような  $\alpha$  炭素にエステル結合を有する (メタ) アクリル酸の  $\gamma$ -ブチロラクトンエステル、又は上記一般式 (13) や (14) のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましく、一般式 (15) が最も好ましい。

## 【0067】

[(a5) 単位]

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記 (A) 成分における (a3) 単位が (a5) 単位である場合、アルコール性水酸基含有多環式基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

前記アルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより前記 (A) 成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上するし、イメージングリソグラフィ工程において使用される溶媒に対する耐溶解性にも優れる。従って、前記 (A) 成分が (a5) 単位を有すると、解像性が向上するため好ましい。

## 【0068】

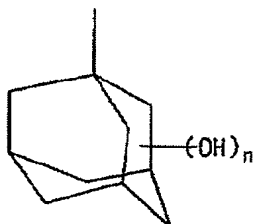
前記 (a5) 単位における多環式基としては、前記 (a2) の説明において例示したものと同様の脂肪族多環式基から適宜選択して用いることができる。

(a5) におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式 (16) で表されるものであると、耐ドライエッチング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

## 【0069】

## 【化18】



... (16)

(式中、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を示す。)

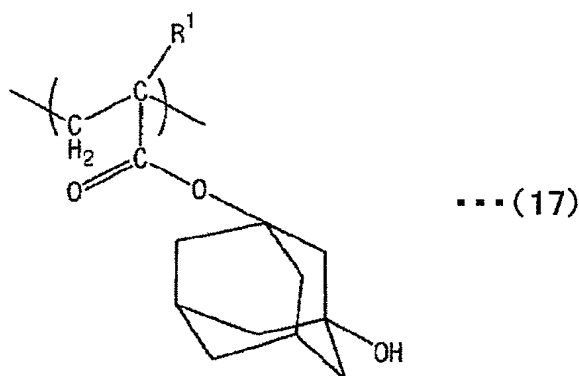
【0070】

前記 (a 5) 単位は、上記のようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ前記 (A) 成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

具体的には、下記一般式 (17) で表される構成単位が好ましい。

【0071】

【化19】



(式中、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示す。)

【0072】

[ (a 6) 単位 ]

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記 (A) 成分における (a 3) 単位が (a 6) 単位である場合、前述の「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、前記 (A) 成分において、(a 6) 単位が多環式基が、(a 1) 単位の有機基、(a 2) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 4) 単位のラクトン単位、及び (a 5) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a 6) が、前記 (A) 成分を構成している (a 1) 単位の有機基、(a 2) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 4) 単位のラクトン単位、及び (a 5) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも保持していないことを意味している。

【0073】

前記 (a 6) 単位における多環式基は、ひとつの (A) 成分において、前記 (a 1) ~ (a 5) 単位として用いられた構成単位と重複しない様を選択されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、(a 6) 単位における多環式基として、前記 (a 2) 単位として例示したものと同様の脂肪族多環式基を用いることができ、ArF ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

【0074】

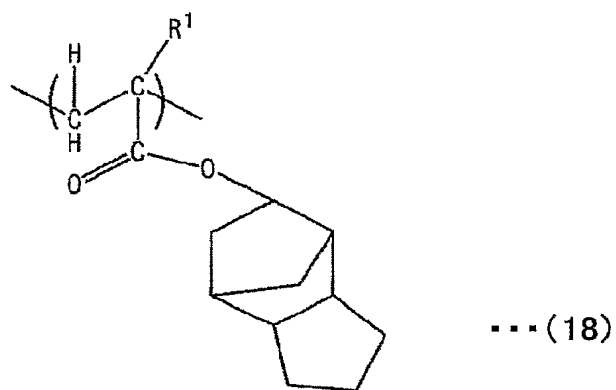
(a 6) 単位としては、上記のような多環式基を有し、かつ (A) 成分の他の構成単位と共重合可能なものであればよい。

(a 6) の好ましい例を下記化学式 (18) ~ (20) に示す。

【0075】



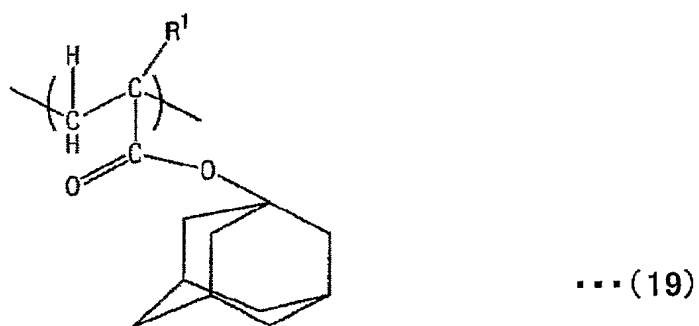
【化 20】



(式中 R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示す。)

【0076】

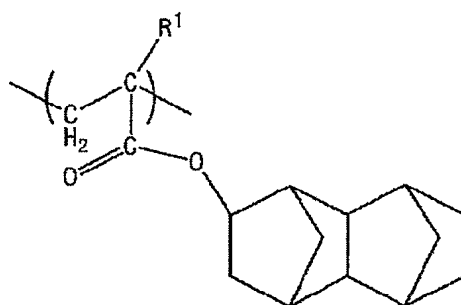
【化 21】



(式中 R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基を示す。)

【0077】

【化 2 2】



... (20)

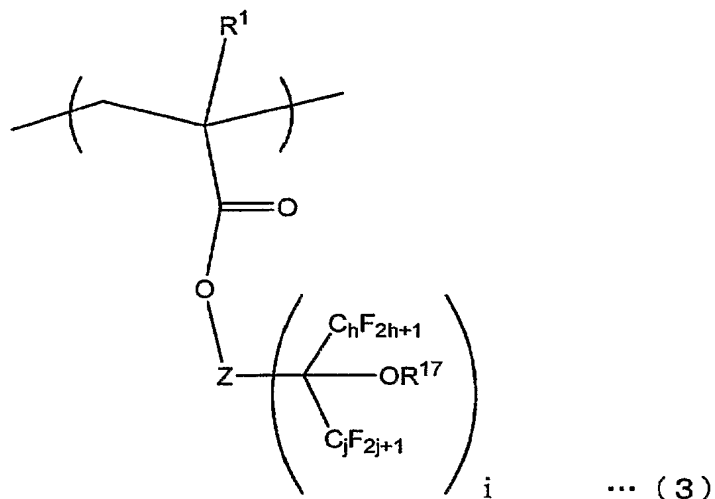
(式中  $R^1$  は水素原子又はメチル基を示す。)

【0078】

[(a7) 単位]

本発明のポジ型レジスト組成物中の前記 (A) 成分における (a3) 単位が (a7) 単位である場合、下記一般式 (3)

【化 2 3】



... (3)

(式 (3) 中、Z は 2 価または 3 価の環式基を示す。 $R^1$  は水素原子又はメチル基を表す。 $R^{17}$  は水素原子、鎖状、分岐状または環状の炭素数 1 ~ 15 のアルキルオキシメチル基を示す。h および j はそれぞれ 1 から 5 の整数を、i は 1 または 2 の整数を示す) で表される構成単位が好ましい。

【0079】

前記、一般式 (3) 中、 $R^1$  は好ましくはメチル基を表す。 $R^{17}$  は好ましくは水素原子、又は鎖状、分岐状または環状の炭素数 1 ~ 5 のアルキルオキシメチル基を示す。h および j は好ましくは 1 ~ 3 の整数であり、最も好ましくは 1 である。i は好ましくは 2 である。

【0080】

前記 (a7) 単位において、前記環式基は前記 (a7) 単位の (メタ) アクリル酸エス

テルの酸素原子と結合し、該環式基の環に1つまたは2つの前記フッ素化有機基を有する2価または3価の有機基である。

上記一般式(3)中、Zで表される2価または3価の環式基としては、環式基であれば特に限定されず、例えば脂肪族や芳香族の環式基を挙げることができる。この中でも、KrF露光用のフォトレジスト組成物では芳香族環式基を使用することができる。また、特にArF露光用のフォトレジスト組成物では、フォトレジスト膜の透明性が向上する点から、脂肪族環式基を用いることが好ましい。

#### 【0081】

前記芳香族環式基としては、特に限定なく、様々な単環式または多環式の2価または3価の芳香族環式基を用いることができる。このような芳香族環式基として用いることのできる脂肪族環式炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等を挙げることができる。

#### 【0082】

前記脂肪族環式基としては、特に限定なく、様々な単環式または多環式の2価または3価の脂肪族環式基を用いることができる。このような脂肪族環式基として用いることのできる脂肪族環式炭化水素としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの単環式の脂肪族環式炭化水素、および前記(a1)単位で例示した多環式の脂肪族環式炭化水素を挙げることができる。これらの炭化水素から1~3個の水素原子を除き、脂肪族環式基として用いる。

この中でも、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの単環式の脂肪族環式炭化水素から2つ又は3つの水素原子を除いた基が好ましく、シクロヘキサンから2つ又は3つの水素原子を除いた基であることが最も好ましい。

#### 【0083】

前記(a7)単位において、前記フッ素化有機基は、有機基の水素原子の少なくとも一部がフッ素により置換されて形成され、かつ、置換または非置換のアルコール性水酸基を有することを特徴とする。また、1つまたは2つのこのフッ素化有機基が前記環式基に結合している。有機基に置換又は非置換のフッ素化アルコールが導入されることにより、フォトレジスト組成物の透明性が向上する。

#### 【0084】

前記フッ素化有機基は、上記一般式(3)に示すように、置換又は非置換のアルコール性水酸基に結合している炭素原子に隣接する側鎖の炭素原子が、少なくとも一つのフッ素原子を有することを特徴とするアルコール性水酸基であることがさらに好ましい。この場合、側鎖の炭素原子数は1から5であり、好ましくは1~3であり、最も好ましくは2である。

#### 【0085】

前記(a7)単位において、前記フッ素化有機基の有するアルコール性水酸基は、非置換のアルコールであっても保護基により置換されたアルコールであってもよい。この保護基は、酸の作用により前記樹脂成分(A)のアルカリ可溶性を増大させる酸解離性溶解抑制基としての働きをする。

前記(a7)単位がこの酸解離性溶解抑制基を有することにより、露光前ではアルカリ現像への溶解抑制作用を示し、露光及びPEBプロセス後では脱保護によるアルカリ溶解性を発現し、露光前と露光後でのアルカリ溶解性が大きく変化するため、形成されるレジストパターンの膜べりが防止され、解像性に優れた微細パターンを得ることができる。

#### 【0086】

上記一般式(3)中、R<sup>2</sup>が水素原子でないときの保護基としては、鎖状、分岐状または環状の炭素数1~15のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体のアルコール性水酸基に対して、10~40%、好ましくは15~30%の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

#### 【0087】

本発明のポジ型レジスト組成物において、前記(A)成分の組成は、該(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、前記(a1)単位が5～65モル%、好ましくは10～60モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、前記(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、前記(a2)単位が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、前記(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、(a4)単位が5～60モル%、好ましくは20～50モル%であると、解像度、密着性に優れ、好ましい。

また、前記(a5)単位を用いる場合、前記(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは10～40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。

前記(a6)単位を用いる場合、前記(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパタンの解像性に優れ、好ましい。

前記(a7)単位を用いる場合、前記(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、5～65モル%、好ましくは10～60モル%であると、解像性に優れ好ましい。

#### 【0088】

なかでも、前記(A)成分における前記各構成単位(a1)～(a3)のそれぞれの含有量が、(a1)5～65モル%、好ましくは10～60モル%、および(a2)20～60モル%、好ましくは25～55モル%2元系、(a1)10～50モル%、好ましくは10～40モル%、(a2)20～60モル%、好ましくは25～55モル%、および(a3)10～50モル%、好ましくは15～45モル%である3元系共重合体を用いたポジ型レジスト組成物が浸漬露光(イメージンリソグラフィ)プロセスにおいても、感度、プロファイル形状に優れるレジストパターンを形成することができ、好ましい。その中でも、(a3)単位が(a4)単位又は(a7)単位である場合が最も好ましい。

#### 【0089】

本発明のポジ型レジスト組成物における前記樹脂成分(A)は、(a1)、(a2)および必要に応じて(a4)、(a5)、(a6)および/または(a7)の各構成単位にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって共重合させることにより、容易に製造することができる。

#### 【0090】

また、本発明における前記樹脂成分(A)の質量平均分子量(ポリスチレン換算、以下同様)は特に限定するものではないが、5000～30000、さらに好ましくは8000～20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

#### 【0091】

[酸発生剤成分(B)]

本発明のポジ型レジスト組成物における前記酸発生剤成分(B)としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

#### 【0092】

前記酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェ

ニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル) ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル) ジフェニルスルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル) スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ(p-tert-ブチルフェニル) スルホニウムヘプタフルオロプロパンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

これらの中でも、スルホニウム塩が好ましく、中でもその炭素数3以上のフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましく、特に炭素数3~8のフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

#### 【0093】

前記(B)成分として、1種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

前記(B)成分の使用量は、樹脂成分又は(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部、好ましくは1~10質量部とされる。0.5質量部未満ではパターン形成が十分に行われず、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

#### 【0094】

[有機溶剤(C)]

本発明のポジ型レジスト組成物は、前記樹脂成分又は(A)成分と前記(B)成分と、後述する任意の(D)成分および/または(E)成分とを、有機溶剤(C)に溶解させて製造することができる。

この有機溶剤(C)としては、前記樹脂成分又は(A)成分と前記(B)成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

#### 【0095】

前記有機溶剤(C)として、例えば、γ-ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げるができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

#### 【0096】

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)と、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、乳酸エチル(EL)、およびγ-ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラク톤を有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。PGMEAにELを混合する場合は、

PGMEA:ELの質量比が好ましくは9:1~1:9であり、更に好ましくは8:2~2:8である。

PGMEを配合する場合は、PGMEA:PGMEの質量比が8:2~2:8、好ましくは8:2~5:5であると好ましい。

#### 【0097】

本発明のポジ型レジスト組成物において、有機溶剤(C)の含有量は、これらレジスト組成物の固形分濃度が3~30質量%、好ましくは5~20質量%となる範囲で、レジスト膜厚に応じて適宜設定される。

#### 【0098】

[その他の成分]

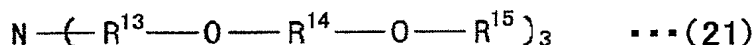
また、本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性などを向上させるために、さらに任意の(D)成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、脂肪族アミンとは炭素数15以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリドデシルアミン、トリオクチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

また、下記一般式(21)で表される含窒素有機化合物も好ましく用いることができる。

#### 【0099】

##### 【化24】



(式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は、それぞれ独立して低級アルキレン基、 $R^{15}$ は低級アルキル基を示す。)

#### 【0100】

上記一般式(21)中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は直鎖、分岐鎖、環状であってもよいが、直鎖、分岐鎖状であることが好ましい。

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ の炭素数は、分子量調整の観点から、それぞれ1~5、好ましくは1~3である。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ の炭素数は同じであってもよいし、異なってもよい。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ の構造は同じであってもよいし、異なってもよい。

#### 【0101】

上記一般式(21)で表される化合物としては、例えばトリス-(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス-2-(2-メトキシ(エトキシ))エチルアミン、トリス-(2-(2-メトキシエトキシ)メトキシエチル)アミン等が挙げられる。中でもトリス-2-(2-メトキシ(エトキシ))エチルアミンが好ましい。

これらの含窒素有機化合物の中では、とくに上記一般式(21)で表される化合物が好ましく、特にトリス-2-(2-メトキシ(エトキシ))エチルアミンがイメージョンリソグラフィ工程において使用される溶媒に対する溶解性が小さく好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのアミンは、樹脂成分又は前記 (A) 成分 100 質量部に対して、通常 0.01 ~ 5.0 質量%の範囲で用いられる。

#### 【0102】

また、前記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の (E) 成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか 1 種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E) 成分は、樹脂成分又は (A) 成分 100 質量部当たり 0.01 ~ 5.0 質量部の割合で用いられる。

#### 【0103】

本発明のポジ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

#### 【0104】

本発明のポジ型レジスト組成物の製造は、例えば、後述する各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレフィルターなどを用いてろ過してもよい。

#### 【0105】

##### [パターン形成方法]

次に、本発明にかかるレジストパターンの形成方法について説明する。

まずシリコンウエーハ等の基板上に、本発明にかかるレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレバーク (PAB処理) を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた 2 層積層体とすることもできる。

また、レジスト組成物の塗布層上に有機系の反射防止膜を設けた 2 層積層体とすることもでき、さらにこれに下層の反射防止膜を設けた 3 層積層体とすることもできる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

#### 【0106】

次いで、上記で得られたレジスト組成物の塗膜であるレジスト層に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に浸漬露光 (Liquid Immersion Lithography) を行う。このとき、予めレジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する浸漬液で満たした状態で露光を行うことが好ましい。

露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、KrF又はArFエキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーに対して有効である。

#### 【0107】

本発明の形成方法においては、露光時に、レジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間に、空気の屈折率よりも大きい溶媒で満たすことが好ましい。

#### 【0108】

空気の屈折率よりも大きい溶媒としては、例えば、水、またはフッ素系不活性液体等が挙げられる。該フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体やパーフルオロアルキル化合物のような沸点が70～180℃であり、より好ましくは、沸点が80～160℃のものを挙げることができる。このパーフルオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン) (沸点102℃)を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン (沸点174℃)を挙げることができる。フッ素系不活性液体の中では、上記範囲の沸点を有するものが露光終了後に行う浸漬液の除去が簡便な方法で行えることから、好ましい。本発明のレジスト組成物は、特に水に対する悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れる。また、水はコスト、安全性、環境問題及び汎用性の観点からも好ましい。

また、空気の屈折率よりも大きい溶媒の屈折率としては、前記範囲内であれば特に制限されない。

#### 【0109】

次いで、露光工程を終えた後、PEB (露光後加熱)を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リンスを行う。水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト組成物の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされた、レジストパターンが得られる。

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペース (L & S) パターンを良好な解像度により製造することができる。

ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

#### 【実施例】

##### 【0110】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

##### 【0111】

以下の実施例及び比較例において、模擬的浸漬リソグラフィー及び感度測定の実験条件は、特に断らない限り、次のようであった。

##### (1) レジスト塗布膜の形成条件

基板: 8インチシリコンウェーハ;

レジスト塗布方法: 2000rpmで回転する基板上にスピナーを用いて塗布;

レジスト塗布膜のサイズ: 上記基板上に同心円状に直径6インチ、厚さ150nm又は250nm;

プレベーク条件: (実施例1) 90℃、90秒又は(実施例2) 110℃、90秒又は(実施例3) 90℃、90秒又は(比較例1) 95℃、90秒;

選択的露光条件: ArFエキシマレーザー (193nm) (露光装置NSR-S302B (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3輪帯照明)を用いて露光

##### (2) レジスト塗布膜と溶媒との接触条件

基板の回転数: 500rpm;



溶媒：水；

溶媒滴下量：1.0 L/分；

溶媒滴下時間：2分；

溶媒とレジストとの接触温度：23℃

(3) レジストのパターン形成条件

露光後加熱条件：(実施例1) 90℃、90秒又は(実施例2) 110℃、90秒又は(実施例3) 90℃、90秒又は(比較例1) 100℃、90秒；

アルカリ現像条件：23℃にて、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒現像

#### 【0112】

また、以下の実施例及び比較例において、接触角の測定はFACE接触角計CA-X150型(協和界面科学株式会社製)を用いて測定を行った。

測定方法は、6インチのシリコンウェーハ上に、各実施例又は比較例の樹脂を用いて、10質量%の樹脂溶液(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの質量比6:4の混合溶剤に樹脂を溶解させたもの)を調製し、スピナーを用いて塗布したのち、加熱することで膜厚150nmのレジスト膜を形成した。次に、装置に備え付けられている注射器に前記レジスト膜を接触させ(注射器とレジスト膜とが接触した際に、2μLの純水が滴下される)、その際の接触角を測定した(測定間隔0.1秒)。

#### 【0113】

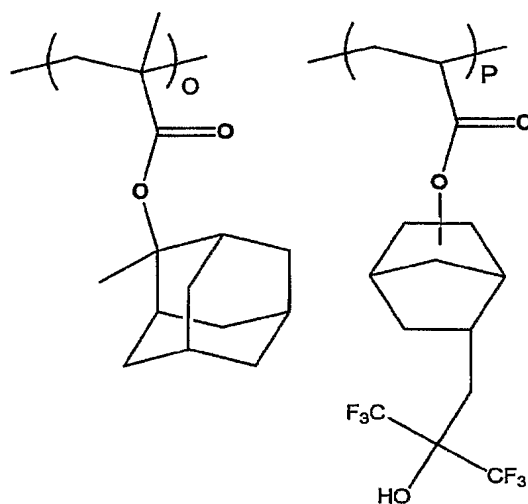
[実施例1]

下記の(A)成分、(B)成分、および(D)成分を(C)成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物1を調製した。

(A)成分としては、下記化学式(22)に示した2種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体100質量部を用いた。(A)成分の調製に用いた各構成単位o、pの比は、o=51モル%、p=49モル%とした。調製した(A)成分の質量平均分子量は9800、分散度は1.36であった。純水との接触角を測定したところ、81.2°であった。

#### 【0114】

【化25】



... (22)

#### 【0115】

(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5 質量部を用いた。(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤 1600 質量部(質量比 6:4)を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.45 質量部を用いた。

#### 【0116】

次に、上記で得られたレジスト組成物 1 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley 社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 1 を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 90℃、90 秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 150 nm のレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン株式会社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水を 2 分間滴下しつづけた。

次に 90℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

#### 【0117】

このようにして得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (Eop) を求めた。

本実施例のレジスト組成物 1 においては、Eop (X2) は  $20.6 \text{ mJ/cm}^2$  であった。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物 1 を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、Eop (X1) は  $20.4 \text{ mJ/cm}^2$  であった。

通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比の絶対値を求めたところ  $[(X2/X1) - 1] \times 100 = [(20.6/20.4) - 1] \times 100 = 0.98$  であった。

#### 【0118】

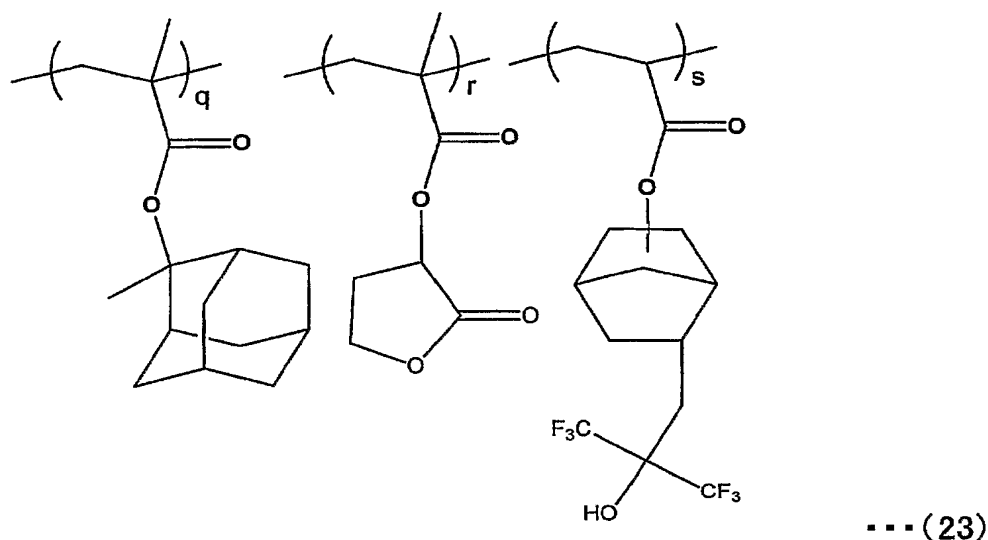
##### [実施例 2]

下記の (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分およびその他の成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 2 を調製した。

(A) 成分としては、下記化学式 (23) に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 q、r、s の比は、q = 46.7 モル%、r = 39.9 モル%、s = 13.4 モル%とした。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 9000、分散度は 1.86 であった。純水との接触角を測定したところ、80.2° であった。

#### 【0119】

## 【化 26】



## 【0120】

(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤 1600 質量部(質量比 6 : 4)を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.45 質量部を用いた。

## 【0121】

次に、上記で得られたレジスト組成物 2 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley 社製)を、スピナーを用いてシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 1 を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 110℃、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 150 nm のレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン株式会社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明)により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェハを回転させながら、23℃にて純水を 2 分間滴下しつづけた。

次に 110℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

## 【0122】

このようにして得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (Eop) を求めた。

本実施例のレジスト組成物 2 においては、Eop (X2) は 16.5 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物 2 を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、 $Eop(X1)$  は  $16.1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比の絶対値を求めたところ、 $[(X2/X1) - 1] \times 100 = [(16.5/16.1) - 1] \times 100 = 2.48$  であった。

### 【0123】

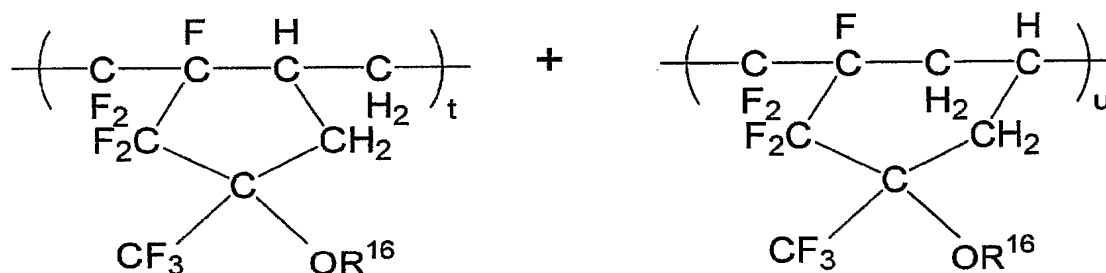
#### [比較例 1]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 3 を調製した。

(A) 成分としては、下記化学式 (24) に示した構成単位からなる重合体 100 質量部 (旭硝子社製の FPR-120) を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 40000 であった。メトキシメチル基の導入率は、ヒドロキシル基全体に対して 20% であった。純水との接触角を測定したところ、 $73.9^\circ$  であった。

### 【0124】

#### 【化 27】



...(24)

(式中、 $R^{16}$  は  $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$  または水素原子であり、 $t$ ,  $u$  はそれぞれ 50 モル%である。)

### 【0125】

(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 2 質量部質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤 (質量比 6 : 4) を用いて、固形分濃度が 10 質量% となる用に調製した。

(D) 成分としては、トリイソプロパノールアミン 0.3 質量部を用いた。

### 【0126】

次に、上記で得られたレジスト組成物 3 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley 社製) を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で  $215^\circ\text{C}$ 、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚  $82 \text{ nm}$  の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 3 を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で  $95^\circ\text{C}$ 、90 秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚  $250 \text{ nm}$  のレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン株式会社製、N

A (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水を2分間滴下しつづけた。

次に100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

#### 【0127】

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物3を用いて、実施例1と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (Eop) を求めた。そのEop (X2) を求めたところ、21.4 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、レジストパターンは、T-トップ形状であり、不良なものであった。このT-TOP形状はレジスト組成物中の含窒素有機化合物が溶出したものによる影響によるものと推測される。

一方、本比較例1のレジスト組成物3を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、Eop (X1) は20.5 mJ/cm<sup>2</sup>であった。

通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ[(X2/X1) - 1] × 100 = [(21.4/20.5) - 1] × 100 = 4.39であった。

#### 【0128】

実施例1および実施例2の結果より、本発明のレジスト組成物を用いて、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行った場合との感度を比較すると、本発明のポジ型レジスト組成物においてはほとんど変化がなかった。すなわち、本発明のポジ型レジスト組成物は、接触角が高い為、水と接触させても感度劣化が小さく、また解像性、T-トップ形状でもなく、表面荒れもなく、レジストパターン形状にも優れ、イメージョンリソグラフィを採用したレジストパターンの形成に適したポジ型レジスト組成物であることがわかった。

一方、比較例1の結果より、本願発明以外のフッ素原子を有する樹脂を用いたレジスト組成物では、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行なった場合と感度を比較すると、変化が大きく、感度劣化が大きく、レジストパターンがT-TOP形状であり、イメージョンリソグラフィに不適であることが判明した。

#### 【0129】

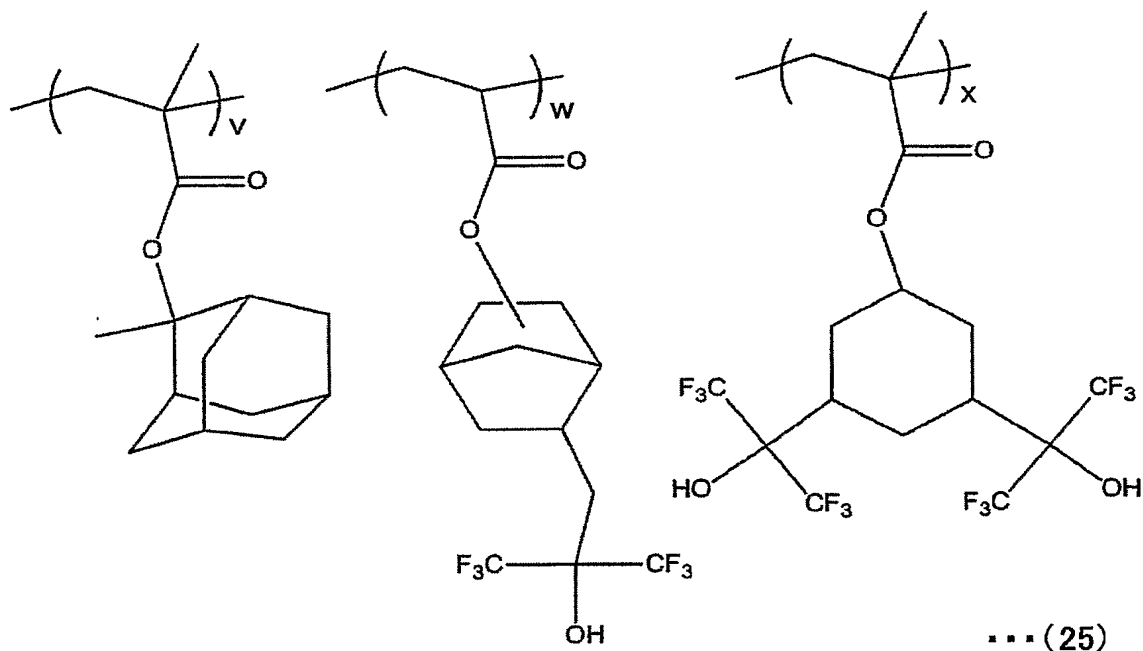
##### [実施例3]

下記の(A)成分、(B)成分、(D)成分およびその他の成分を(C)成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物4を調製した。

(A)成分としては、下記化学式(25)に示した3種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体100質量部を用いた。(A)成分の調製に用いた各構成単位v、w、xの比は、v=50モル%、w=29モル%、x=21モル%とした。調製した(A)成分の質量平均分子量は11200、分散度は1.5であった。純水との接触角を測定したところ、77.7°であった。

#### 【0130】

## 【化 28】



## 【0131】

(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶剤 1600 質量部(質量比 6 : 4)を用いた。

(D) 成分としては、トリスー 2- (2-メトキシ (エトキシ)) エチルアミン 0.98 質量部を用いた。

## 【0132】

次に、上記で得られたレジスト組成物 4 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「ARC-29」(商品名、ブリューワサイエンス社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 77 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 4 を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 90℃、90 秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 150 nm のレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S302B (ニコン株式会社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3 輪帯照明) により、ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水を 2 分間滴下しつづけた。

次に 110℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

## 【0133】

このようにして得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (Eop) を求めた。

本実施例のレジスト組成物 4 においては、Eop (X2) は 20.8 mJ/cm<sup>2</sup> であ

った。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物 4 を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、 $Eop(X1)$  は  $20.0 \text{ mJ/cm}^2$  であった。

通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比の絶対値を求めたところ、 $[(X2/X1) - 1] \times 100 = [(20.8/20.0) - 1] \times 100 = 4.0$  であった。

#### 【0134】

##### [実施例 4]

実施例 1 のレジスト組成物 1 において、トリエタノールアミン 0.45 質量部をトリス-2-(2-メトキシ(エトキシ))エチルアミン 0.98 質量部に変更したレジスト組成物を用いて、評価試験 2 として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193 nm の 2 本の光束干渉による実験(二光束干渉実験)を行った。膜厚は 130 nm としたこと以外は同様にして行った。その結果、65 nm のラインアンドスペース(1:1)が解像した。

#### 【0135】

##### [実施例 5]

実施例 3 のレジスト組成物 4 を用いて、評価試験 2 として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193 nm の 2 本の光束干渉による実験(二光束干渉実験)を行った。膜厚は 130 nm としたこと以外は同様にして行った。その結果、65 nm のラインアンドスペース(1:1)が解像した。

#### 【0136】

実施例 4 及び 5 における浸漬露光においては、レジスト層とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L & S パターンが安定して得られる露光量を選択した。また、この評価試験 2 は水溶媒層のレジスト層に対する影響やレジストパターンの解像性、パターンプロファイルを調べるものである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0137】

以上のように、本発明にかかるポジ型レジスト組成物は、液浸露光用のポジ型レジスト組成物として有用であり、特に、水に対する遮断性に優れるため、水を浸漬液として用いた液浸露光において、レジストパターンプロファイル形状が良好で、高解像性のレジストパターンを得ることに適している。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】液浸露光用ポジ型レジスト組成物およびレジストパターンの形成方法、特に、水に対する遮断性に優れる液浸耐性を有する液浸露光用ポジ型レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターンの形成方法を提供すること。

【解決手段】本発明の液浸露光用ポジ型レジスト組成物を、(A)酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分と、(B)露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる液浸露光用ポジ型レジスト組成物であって、

前記樹脂成分(A)が、少なくとも、アクリル酸エステル構成単位(a1)と、酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステル構成単位(a2)とを含み、

前記構成単位(a1)が、前記構成単位(a1)のアクリル酸エステルに結合した環式基と、該環式基に結合している特定構造のフッ素化有機基とからなることを特徴とするレジスト組成物として構成する。

【選択図】           なし



特願 2 0 0 4 - 1 7 0 4 2 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
氏 名	東京応化工業株式会社